



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><br><b>A61K 7/13</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/11229</b><br><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 11 mars 1999 (11.03.99)  |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/01561<br><br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 16 juillet 1998 (16.07.98)<br><br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>97/10855      1er septembre 1997 (01.09.97)      FR<br><br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL<br>[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).<br><br><b>(72) Inventeur; et</b><br><b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> AUDOUSSET,<br>Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis Jouvét, F-92600<br>Asnières (FR).<br><br><b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue<br>du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).   |           | <b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,<br>BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE,<br>GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,<br>LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW,<br>MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,<br>TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet<br>ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet<br>eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet<br>européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,<br>IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF,<br>CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i><br><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i><br><i>revendications, sera republiée si des modifications sont</i><br><i>reçues.</i> |
| <b>(54) Title:</b> OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES COMPRISING 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL AND TWO OXIDATION BASES, AND DYEING METHOD<br><br><b>(54) Titre:</b> COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL 3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION, ET PROCEDE DE TEINTURE<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratin fibres, in particular human keratin fibres such as hair, comprising 2-chloro 6-methyl 3-aminophenol as coupler, combined with at least two oxidation bases different from each other, and the dyeing method using said dyeing composition with an oxidising agent.<br><br><b>(57) Abrégé</b><br><br>La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant. |           |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT DU 2-CHLORO 6-METHYL  
3-AMINOPHENOL ET DEUX BASES D'OXYDATION,  
ET PROCEDE DE TEINTURE**

5

La présente invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur, en association avec au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition avec un agent oxydant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols ou encore des composés hétérocycliques tels que des dérivés de pyrimidine, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec les bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration convenablement choisis, ces derniers pouvant être notamment parmi des métadiamines aromatiques, des métaaminophénols, des métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
5 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et  
10 être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

15 Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet allemand DE 3 016 008 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant à titre de coupleur du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol ou du 2-méthyl 5-chloro 3-aminophénol, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées pour la teinture d'oxydation, telles que par  
20 exemple certaines paraphénylènediamines ou du para-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la tenue des colorations obtenues vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux et en particulier vis à vis des shampooings et des déformations permanentes.

25 Il a également été proposé, dans les demandes de brevet WO 96/15765 et WO 96/15766, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol à titre de coupleur et d'une base d'oxydation particulière comme  
30 la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et/ou la tétraaminopyrimidine et certains para-aminophénols tels que par exemple le 3-méthyl 4-aminophénol, le

2-allyl 4-aminophénol ou bien encore le 2-aminométhyl 4-aminophénol. De telles compositions ne sont cependant pas non plus entièrement satisfaisantes notamment du point de vue de la puissance des colorations obtenues.

- 5 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre.

- 10 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans  
15 un milieu approprié pour la teinture :

- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,

- 20 - et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

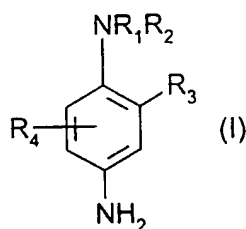
étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

- 25 La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes aux nuances variées, peu sélectives et présentant d'excellentes propriétés de résistance à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux  
30 (shampooings, déformations permanentes).

Les bases d'oxydation pouvant être utilisées dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

5

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ;
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

20

25 Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino,

trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus  
5 particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine,  
la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine,  
la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine,  
la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine,  
la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,  
10 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)  
paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl  
aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) aniline, la  
2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine,  
la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)  
15 paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la  
N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl)  
paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine,  
la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy  
20 paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et  
leurs sels d'addition avec un acide.

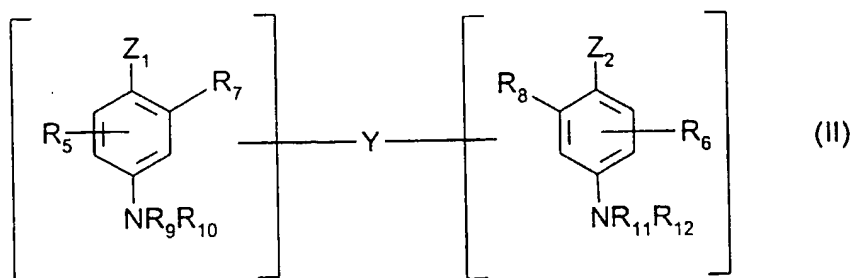
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout  
particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la  
25 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine,  
la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl  
paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la  
2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy  
30 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

5

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
- $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un bras de liaison Y ;



-  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

5 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

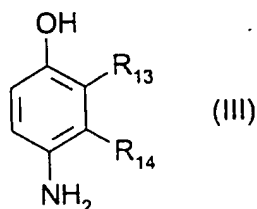
Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et  
10 ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)  
15 éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

25 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

30



dans laquelle :

- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>13</sub> ou R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés

pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

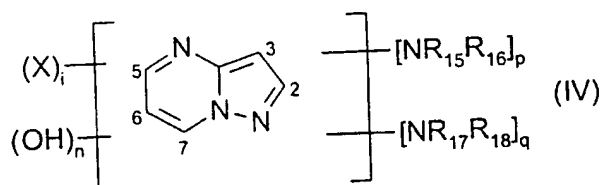
5 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 15 5,6-dimainopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet 20 WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 25 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 30 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le

3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino, 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



10

dans laquelle :

- $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identique ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)$ alcoxy alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical  $(C_1-C_4)$ alkylamino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$  amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di-[hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ ]-amino alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)alkyl$  amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)alkyl]$  amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$  ou di-[hydroxy $(C_1-C_4)alkyl$ ]-amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amino, un radical  $(C_1-C_4)alkyl$ - ou di- $[(C_1-C_4)alkyl]$ -

amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

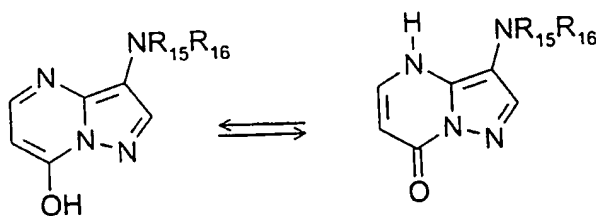
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- 5 - p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- 10 - la somme  $p + q$  est différente de 0 ;
- lorsque  $p + q$  est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes  $NR_{15}R_{16}$  et  $NR_{17}R_{18}$  occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque  $p + q$  est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe  $NR_{15}R_{16}$  (ou  $NR_{17}R_{18}$ ) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

15 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en  $\alpha$  d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

20



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

25

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
  - 5 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
  - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
  - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 10 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 15 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- 20 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 25 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 30 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.

- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

5

Le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide, représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

10

L'ensemble des bases d'oxydation conformes à l'invention représente de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

15

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent contenir d'autres coupleurs différents du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou des colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

25

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de

30

glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,

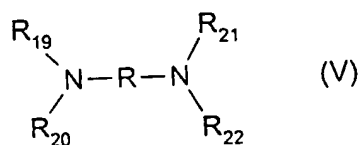
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

5 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

10 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

15 Parmi les agents acidifiants on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



25 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.



La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la

composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

5 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50  
10 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la  
15 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

20 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement  
25 utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que
- 10 telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en
- 15 limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 ET 2

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

| EXEMPLE  | 1     | 2 (*) |
|--|-------|-------|
| 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)                                 | 1,182 | 1,182 |
| Paraphénylènediamine (base d'oxydation)                                    | 0,81  | -     |
| Sulfate de tétraaminopyrimidine (base d'oxydation)                         | 0,13  | 0,13  |
| Dichlorhydrate de 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation) | -     | 1,687 |
| Support de teinture commun   | (**)  | (**)  |
| Eau déminéralisée q.s.p.   | 100 g | 100 g |

(\*) : exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (\*\*) support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- 15 - Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium, à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- 20 - Alcool oléique 5,0 g

|    |   |       |        |
|----|---|-------|--------|
|    | - Diéthanolamide d'acide oléique                              | 12,0  | g      |
|    | - Propylèneglycol   | 3,5   | g      |
|    | - Alcool éthylique  | 7,0   | g      |
|    | - Dipropylèneglycol   | 0,5   | g      |
|    | - Monométhyléther de propylèneglycol                          | 9,0   | g      |
| 5  | - Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A. | 0,455 | g M.A. |
|    | - Acétate d'ammonium  | 0,8   | g      |
|    | - Antioxydant, séquestrant                                    | q.s.  |        |
|    | - Parfum, conservateur  | q.s.  |        |
| 10 | - Ammoniaque à 20 % de $\text{NH}_3$                          | 10    | g      |

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une demie quantité en poids d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 10 volumes (3 % en poids).

15

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs et sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

La couleur de chaque mèche de cheveux teintes avec les compositions 1 et 2 a été évaluée dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA®.

25 Selon la notation MUNSELL, une couleur est définie par l'expression  $H \ V \ / \ C$  dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte ou Hue (H), l'intensité ou Value (V) et la pureté ou Chromaticité (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

Pour chaque composition, la différence entre la couleur de la mèche de cheveux gris naturels la couleur de la mèche de cheveux gris permanentés a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4C_0dH + 6dV + 3dC$$

telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

- 10 Dans cette formule,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et  $C_0$  représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.
- 15 La différence de couleur ainsi calculée et exprimée par le  $\Delta E$  reflète la sélectivité des colorations qui est d'autant plus faible que la valeur du  $\Delta E$  est basse.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

20

| EXEMPLE | Couleur obtenue<br>sur cheveux<br>naturels | Couleur obtenue<br>sur cheveux<br>permanentés | Sélectivité de la<br>coloration |            |            |            |
|---------|--|---|---------------------------------|------------|------------|------------|
|         |  |   | $\Delta H$                      | $\Delta V$ | $\Delta C$ | $\Delta E$ |
| 1       | 9,4 P 2,1 / 1,6                            | 8,1 P 1,9 / 1,3                               | 1,3                             | 0,2        | 0,3        | 2,9        |
| 2 (*)   | 4,2 P 2,6 / 2,5                            | 3,5 P 2,0 / 1,8                               | 0,7                             | 0,6        | 0,7        | 6,4        |

Ces résultats montrent que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition tinctoriale conforme à l'invention de l'exemple 1, c'est à dire contenant l'association spécifique du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol de la paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine est nettement moins

25

- sélective que la coloration obtenue en mettant en œuvre la composition de l'exemple 2 ne faisant pas partie de l'invention car contenant l'association du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, de la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine telle que décrite dans la demande de brevet
- 5 WO96/15765.

### EXEMPLES 3 à 5 DE TEINTURE

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

| EXEMPLE  | 3     | 4     | 5      |
|--|-------|-------|--------|
| 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol (coupleur)   | 0,471 | 0,471 | 0,471  |
| Tétrachlorhydrate de N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol (base d'oxydation) | 0,259 | -     | -      |
| Para-aminophénol (base d'oxydation)  | -     | 0,163 | -      |
| Dichlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine (base d'oxydation)                                     | -     | -     | 0,166  |
| Paraphénylènediamine (base d'oxydation)  | -     | 0,162 | -      |
| Sulfate de N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine (base d'oxydation)                                      | -     | -     | 0,22   |
| Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole (base d'oxydation)                                       | 0,319 | -     | -      |
| Support de teinture commun n°2   | (***) | (***) | -      |
| Support de teinture commun n°3   | -     | -     | (****) |
| Eau déminéralisée q.s.p.   | 100 g | 100 g | 100 g  |

(\*\*\*) support de teinture commun n°2 :

- Ethanol à 96 ° 18 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 0,68 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- 5 - Ammoniaque à 20 % de  $\text{NH}_3$  10 g

(\*\*\*\*) support de teinture commun n°3 :

- Ethanol à 96 ° 18 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 0,68 g
- 10 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- Tampon  $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$  (1,5M / 1M) 10 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale ci-dessus avec une quantité égale en poids d'une composition oxydante constituée par  
 15 une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids).

Chaque composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-dessous :

| EXEMPLE | pH de TEINTURE | NUANCE OBTENUE |
|---------|----------------|----------------|
| 3       | $10 \pm 0,2$   | Violine cendré |
| 4       | $10 \pm 0,2$   | Rouge acajou   |
| 5       | $6,8 \pm 0,2$  | Cendré violine |



## REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

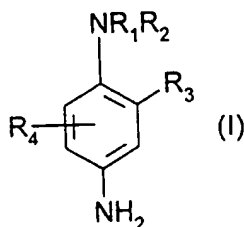
- du 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur,
- et au moins deux bases d'oxydation différentes l'une de l'autre ;

10

étant entendu que ladite composition ne renferme pas simultanément de la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine et de la tétraaminopyrimidine.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

3. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



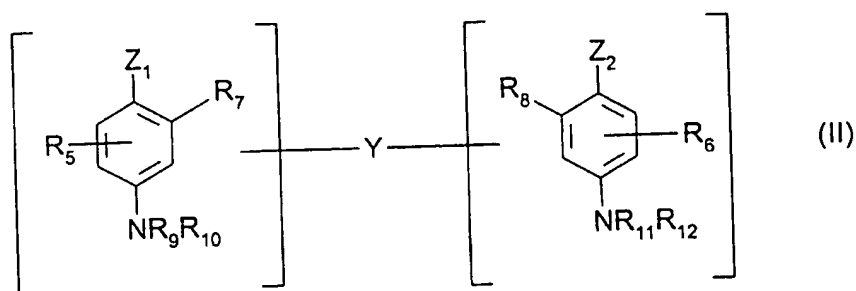
dans laquelle :

- 25 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-

- $C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (I) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison
- 10  $Y$  ;
- le bras de liaison  $Y$  représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et
- 15 éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison  $Y$  ;
- 20 -  $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison  $Y$  ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

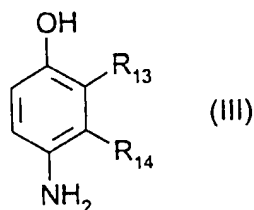
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison  $Y$  par molécule.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (II) sont choisies parmi le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

7. Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

25

8. Compositions selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,0001 à 5% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol et/ou le ou ses sels d'addition avec un acide représente de 0,005 à 3% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que l'ensemble des bases d'oxydation représente de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs  
15 mélanges.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
- 20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 25 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au  
30 moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une

composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent oxydant  
5 présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides.

21. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs  
10 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter:      nal Application No

PCT/FR 98/01561

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6    A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6    A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | WO 96 15765 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOEFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND)<br>30 May 1996<br>cited in the application<br>see page 13; examples B1-B3<br>--- | 1                     |
| X          | WO 96 15766 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOEFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND)<br>30 May 1996<br>cited in the application<br>see page 14; table 2<br>---        | 1                     |
| X          | DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 January 1993<br>see the whole document<br>---  | 1                     |
| X          | EP 0 063 736 A (HENKEL KGAA)<br>3 November 1982<br>see page 4, paragraph 3<br>---   | 1                     |
| -/--       |   |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1998

Date of mailing of the international search report

04/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01561

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 039 030 A (HENKEL KGAA)<br>4 November 1981<br>see the whole document<br>---  | 1                     |
| A          | DE 43 44 551 A (HENKEL KGAA) 29 June 1995<br>see the whole document<br>---  | 1                     |
| A          | DE 42 05 329 A (HENKEL KGAA)<br>26 August 1993<br>see the whole document<br>---   | 1                     |
| A          | WO 94 27564 A (OREAL ;LAGRANGE ALAIN (FR);<br>VANDENBOSCHE JEAN JACQUES (FR); COTTER)<br>8 December 1994<br>see the whole document<br>--- | 1                     |
| A          | EP 0 591 059 A (OREAL) 6 April 1994<br>see the whole document<br>---  | 1                     |
| A          | WO 90 12562 A (HENKEL KGAA)<br>1 November 1990<br>see page 11; table 1<br>---   | 1                     |
| A          | EP 0 256 468 A (HENKEL KGAA)<br>24 February 1988<br>see page 8; table 2<br>-----  | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01561

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| WO 9615765 A                              | 30-05-1996          | DE 4440957 A<br>EP 0792139 A<br>JP 10508861 T  | 23-05-1996<br>03-09-1997<br>02-09-1998   |
| WO 9615766 A                              | 30-05-1996          | DE 4440955 A<br>EP 0792140 A<br>JP 10508862 T  | 23-05-1996<br>03-09-1997<br>02-09-1998   |
| DE 4122748 A                              | 14-01-1993          | JP 5186319 A   | 27-07-1993   |
| EP 0063736 A                              | 03-11-1982          | DE 3115643 A<br>AT 17314 T<br>DK 128282 A,B,<br>FI 820988 A,B,<br>JP 1590360 C<br>JP 2016282 B<br>JP 57183710 A<br>US 4838893 A  | 16-12-1982<br>15-01-1986<br>19-10-1982<br>19-10-1982<br>30-11-1990<br>16-04-1990<br>12-11-1982<br>13-06-1989   |
| EP 0039030 A                              | 04-11-1981          | DE 3016008 A<br>AT 8497 T  | 29-10-1981<br>15-08-1984   |
| DE 4344551 A                              | 29-06-1995          | WO 9517877 A   | 06-07-1995   |
| DE 4205329 A                              | 26-08-1993          | WO 9316679 A   | 02-09-1993   |
| WO 9427564 A                              | 08-12-1994          | FR 2705565 A<br>AT 157244 T<br>AU 678254 B<br>AU 6849794 A<br>CA 2141062 A<br>CN 1110048 A<br>DE 69405195 D<br>DE 69405195 T<br>DK 652742 T<br>EP 0652742 A<br>ES 2105716 T<br>JP 7509496 T<br>PL 307064 A<br>US 5703266 A | 02-12-1994<br>15-09-1997<br>22-05-1997<br>20-12-1994<br>08-12-1994<br>11-10-1995<br>02-10-1997<br>02-01-1998<br>20-04-1998<br>17-05-1995<br>16-10-1997<br>19-10-1995<br>02-05-1995<br>30-12-1997 |
| EP 0591059 A                              | 06-04-1994          | FR 2696344 A<br>AT 164997 T<br>CA 2107379 A<br>DE 69317975 D<br>DE 69317975 T<br>ES 2115035 T<br>JP 6192055 A<br>US 5534036 A  | 08-04-1994<br>15-05-1998<br>03-04-1994<br>20-05-1998<br>06-08-1998<br>16-06-1998<br>12-07-1994<br>09-07-1996   |
| WO 9012562 A                              | 01-11-1990          | DE 3913477 A<br>DE 59003368 D<br>EP 0470099 A<br>JP 4504717 T  | 25-10-1990<br>09-12-1993<br>12-02-1992<br>20-08-1992   |
| EP 0256468 A                              | 24-02-1988          | DE 3627922 A<br>JP 63051378 A<br>US 4745652 A  | 03-03-1988<br>04-03-1988<br>24-05-1988   |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/01561

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X           | WO 96 15765 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND)<br>30 mai 1996<br>cité dans la demande<br>voir page 13; exemples B1-B3<br>--- | 1                             |
| X           | WO 96 15766 A (HENKEL KGAA ; ROSE DAVID (DE); HOFFKES HORST (DE); MEINIGKE BERND)<br>30 mai 1996<br>cité dans la demande<br>voir page 14; tableau 2<br>---      | 1                             |
| X           | DE 41 22 748 A (WELLA AG) 14 janvier 1993<br>voir le document en entier<br>---  | 1                             |
| X           | EP 0 063 736 A (HENKEL KGAA)<br>3 novembre 1982<br>voir page 4, alinéa 3<br>---   | 1                             |
| -/--        |   |                               |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/01561

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| A   | EP 0 039 030 A (HENKEL KGAA)<br>4 novembre 1981<br>voir le document en entier<br>----  | 1                             |
| A   | DE 43 44 551 A (HENKEL KGAA) 29 juin 1995<br>voir le document en entier<br>----  | 1                             |
| A   | DE 42 05 329 A (HENKEL KGAA) 26 août 1993<br>voir le document en entier<br>----  | 1                             |
| A   | WO 94 27564 A (OREAL ;LAGRANGE ALAIN (FR);<br>VANDENBOSCHE JEAN JACQUES (FR); COTTER)<br>8 décembre 1994<br>voir le document en entier<br>---- | 1                             |
| A   | EP 0 591 059 A (OREAL) 6 avril 1994<br>voir le document en entier<br>----  | 1                             |
| A   | WO 90 12562 A (HENKEL KGAA)<br>1 novembre 1990<br>voir page 11; tableau 1<br>----  | 1                             |
| A   | EP 0 256 468 A (HENKEL KGAA)<br>24 février 1988<br>voir page 8; tableau 2<br>-----   | 1                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem > Internationale No

PCT/FR 98/01561

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|--|--|
| WO 9615765                                      | A | 30-05-1996             | DE 4440957 A<br>EP 0792139 A<br>JP 10508861 T  | 23-05-1996<br>03-09-1997<br>02-09-1998   |
| WO 9615766                                      | A | 30-05-1996             | DE 4440955 A<br>EP 0792140 A<br>JP 10508862 T  | 23-05-1996<br>03-09-1997<br>02-09-1998   |
| DE 4122748                                      | A | 14-01-1993             | JP 5186319 A   | 27-07-1993   |
| EP 0063736                                      | A | 03-11-1982             | DE 3115643 A<br>AT 17314 T<br>DK 128282 A,B,<br>FI 820988 A,B,<br>JP 1590360 C<br>JP 2016282 B<br>JP 57183710 A<br>US 4838893 A  | 16-12-1982<br>15-01-1986<br>19-10-1982<br>19-10-1982<br>30-11-1990<br>16-04-1990<br>12-11-1982<br>13-06-1989   |
| EP 0039030                                      | A | 04-11-1981             | DE 3016008 A<br>AT 8497 T  | 29-10-1981<br>15-08-1984   |
| DE 4344551                                      | A | 29-06-1995             | WO 9517877 A   | 06-07-1995   |
| DE 4205329                                      | A | 26-08-1993             | WO 9316679 A   | 02-09-1993   |
| WO 9427564                                      | A | 08-12-1994             | FR 2705565 A<br>AT 157244 T<br>AU 678254 B<br>AU 6849794 A<br>CA 2141062 A<br>CN 1110048 A<br>DE 69405195 D<br>DE 69405195 T<br>DK 652742 T<br>EP 0652742 A<br>ES 2105716 T<br>JP 7509496 T<br>PL 307064 A<br>US 5703266 A | 02-12-1994<br>15-09-1997<br>22-05-1997<br>20-12-1994<br>08-12-1994<br>11-10-1995<br>02-10-1997<br>02-01-1998<br>20-04-1998<br>17-05-1995<br>16-10-1997<br>19-10-1995<br>02-05-1995<br>30-12-1997 |
| EP 0591059                                      | A | 06-04-1994             | FR 2696344 A<br>AT 164997 T<br>CA 2107379 A<br>DE 69317975 D<br>DE 69317975 T<br>ES 2115035 T<br>JP 6192055 A<br>US 5534036 A  | 08-04-1994<br>15-05-1998<br>03-04-1994<br>20-05-1998<br>06-08-1998<br>16-06-1998<br>12-07-1994<br>09-07-1996   |
| WO 9012562                                      | A | 01-11-1990             | DE 3913477 A<br>DE 59003368 D<br>EP 0470099 A<br>JP 4504717 T  | 25-10-1990<br>09-12-1993<br>12-02-1992<br>20-08-1992   |
| EP 0256468                                      | A | 24-02-1988             | DE 3627922 A<br>JP 63051378 A<br>US 4745652 A  | 03-03-1988<br>04-03-1988<br>24-05-1988   |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**